Über die Merkurierung partiell hydrierter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe und ihre Überführung in die zugehörigen Alkohole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Werner Alexander-Katz
aus Görlitz.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Heinrich John
1916.

Referent: Professor Dr. Vorländer.

Meinen Eltern
in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Inhaltsangabe.

Seite

Einleitung 7
Theoretischer Teil 15
Einwirkung von Quecksilberacetat auf partiell hydrierte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe 16
a) bei gewöhnlicher Temperatur 16
b) in der Wärme 20
I. Bildung der Ester 20
II. Überführung der Ester in ihre Alkohole . . 23
Experimenteller Teil 26
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Cyclohexen bei gewöhnlicher Temperatur 26
Cyclohexenylquecksilberacetat 26
Überführung des Cyclohexenylquecksilberacetates in andere Salze 28
Cyclohexenylquecksilbersalicylat 28
Cyclohexenylquecksilberdibromsalicylat 29
Cyclohexenylquecksilbertetrachlorphtalat 29
Cyclohexenylquecksilberoxalat 30
Cyclohexenylquecksilberchlorid 31
Cyclohexenylquecksilberjodid 32
Cyclohexenylquecksilberbromid 33
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Methylcyclohexen bei gewöhnlicher Temperatur 34
Methylcyclohexenylquecksilberacetat 34
Überführung des Methylcyclohexenylquecksilberacetates in andere Salze 35
Methylcyclohexenylquecksilberdibromsalicylat . . 35
Methylcyclohexenylquecksilberdibromcinnamylat . 35
Methylcyclohexenylquecksilberoxalat 36

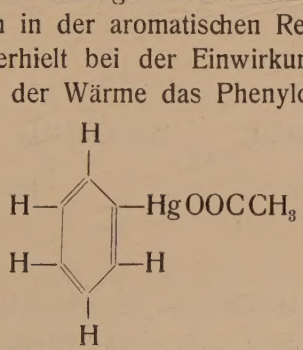
Seite
Methylcyclohexenylquecksilberchlorid 36
Methylcyclohexenylquecksilberjodid 37
Methylcyclohexenylquecksilberbromid 37
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Menthen bei gewöhnlicher Temperatur 38
Menthenylquecksilberacetat 38
Überführung des Menthenylquecksilberacetates in andere Salze 39
Menthenylquecksilberchlorid 39
Menthenylquecksilberdibromsalicylat 39
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Pinen bei gewöhnlicher Temperatur 40
Myrtenylquecksilberacetat 40
Überführung des Myrtenylquecksilberacetates in andere Salze 40
Myrtenylquecksilberchlorid 40
Myrtenylquecksilberdibromsalicylat 41
Analytischer Teil 42
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Cyclohexen in der Wärme 43
Cyclohexenylacetat 43
Überführung in Cyclohexanon 44
(Cyclohexenylacetat aus Cyclohexanon und Acetylchlorid) 45
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Methylcyclohexen in der Wärme 46
Methylcyclohexenylacetat 46
Überführung in Methylcyclohexanon 46
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Menthen in der Wärme 47
Methylisopropylcyclohexenylacetat 47
Überführung in Menthon 48
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Pinen in der Wärme 49
Myrtenylacetat 49
Überführung in Myrtenol 50
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzol 51

Einleitung.

Die Fähigkeit organischer Körper, merkurierte Verbindungen einzugehen, zeigt sich vor allem in der aromatischen Reihe. Volhard[1]) hat diese Erscheinung zuerst beim Thiophen beobachtet. Er erhielt bei der Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Thiophen das Monoquecksilberchloridthiophen C_4H_3SHgCl.

Eine größere systematische Untersuchung über die Merkurierung organischer Verbindungen wurde von Dimroth[2]) durchgeführt, hauptsächlich in der aromatischen Reihe.

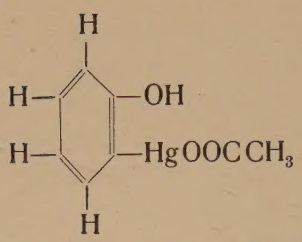
Dimroth[3]) erhielt bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzol in der Wärme das Phenylquecksilberacetat.

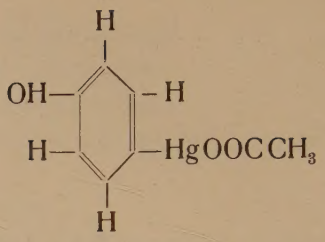


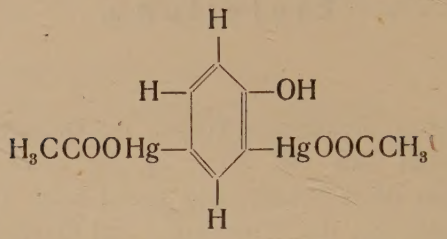
In gleicher Weise verläuft die Merkurierung des Phenols[4]). Dieses bildet zwei isomere Monoacetate, in denen das Quecksilber in o- oder p-Stellung zur Hydroxylgruppe steht. Die Neigung des Phenols, merkurierte Verbindungen einzugehen, ist sogar so groß, daß sich neben den isomeren Monoacetaten ein Di-acetat bildet.

---

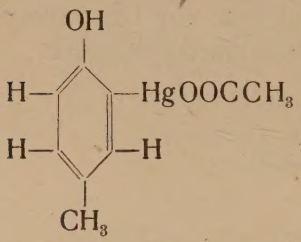
[1]) A. 267, 172.
[2]) Hab. Schr. 1901, B. 31, 254 (1898); 32, 758 (1899).
[3]) B. 31, 2154 (1898).
[4]) Merck, D. R. P. 48539 (1888).

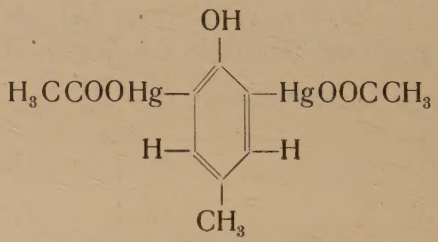




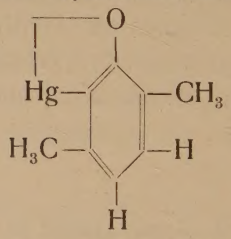


Dieselbe Erscheinung tritt bei einem Homologen des Phenols, dem Kresol, ein. Bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf p-Kresol erhielt Dimroth[1]) das Quecksilber-p-kresol-monoacetat und -di-acetat.





Die höheren Homologen des Phenols, z. B. Xylenol und Thymol, sind auch bereits der Merkurierung unterworfen worden, wie die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[2]) durch die Darstellung des Xylenolmercurioxydes

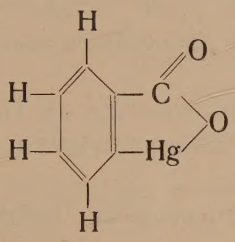


[1]) B. 35, 2857 (1902).

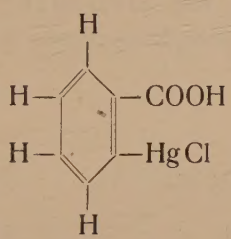
[2]) D. R. P. 250746 (1912).

und Merck [1]) durch die Bildung des Thymolquecksilberacetates zeigten.

Wie beim Benzol und Phenol macht sich die Neigung aromatischer Körper, Quecksilberverbindungen einzugehen, auch bei den aromatischen Carbonsäuren, wie der Benzoesäure und Chlorbenzoesäure geltend. So erhält Dimroth [2]) aus der Benzoesäure durch Merkurierung das Anhydrid der Oxymercuribenzoesäure,



aus dem durch Kaliumchlorid die merkurierte Carbonsäure erhalten werden kann.



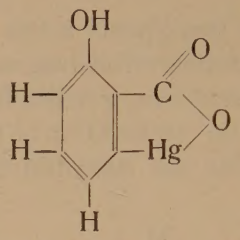
Die Chlorbenzoesäure geht bei der Einwirkung von Quecksilbersalzen über in das Oxymercuri-o-chlorbenzoesäureanhydrid. [3])

Übereinstimmend mit dem hydroxylhaltigen Phenol zeigen sich auch hydroxylhaltige Carbonsäuren, die Oxysäuren, der Merkurierung leicht zugänglich. Hierbei hat Dimroth den Grund zu den neueren Anschauungen auf dem Gebiete der Merkurierung organischer Verbindungen gelegt, dadurch, daß er erkannte, daß nicht, wie man im allgemeinen früher annahm, bei der Merkurierung das Quecksilber an das Sauerstoffatom, sondern an das Kohlenstoffatom herantritt. Durch Einwirkung von Queck-

---

[1]) D. R. P. 48539 (1888).
[2]) B. 35, 2870 (1902).
[3]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 229574 (1911).

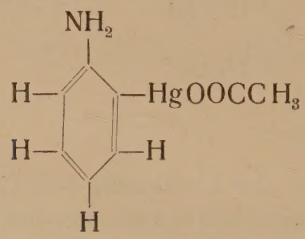
silberacetat auf Salicylsäure erhielt Dimroth[1]) das Quecksilbersalicylat,

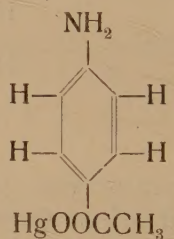


dessen Doppelsalze mit Aminosäuren und Alkalien[2]) bemerkenswert sind.

Für eine leichte Merkurierung der Oxysäuren spricht ferner die Überführung der Arsinosalicylsäure in das Mercuriarsinosalicylsäureanhydrid.[3])

Nicht nur die aromatischen Verbindungen mit saurem Charakter sind der Einwirkung von Quecksilber leicht zugänglich, auch aromatische Amine lassen sich leicht in merkurierte Verbindungen überführen, wie Dimroth[4]) bei der Darstellung des o- und p-Aminoquecksilberacetates aus Anilin und Quecksilberacetat bewies.





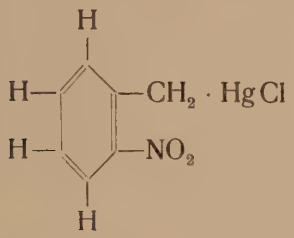
Nicht minder als die vorhergenannten Körper besitzen die Ester der aromatischen Reihe die Fähigkeit, merkurierte Verbindungen zu bilden. Dies zeigten Schöller und Schrauth[5]) durch die vor Kurzem erfolgte Darstellung des Quecksilbersalicylsäureglycolesters.

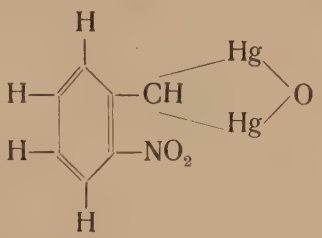
Bei allen diesen aufgezählten Verbindungen tritt das Quecksilber in den cyclischen Kern selbst ein. Es gibt aber auch

[1]) B. 35, 2033, 2871 (1902).
[2]) Elberfelder Farbenfabriken, D. R. P. 224435 (1910).
[3]) v. Heyden, D. R. P. 255030 (1913).
[4]) B. 35, 2032 (1902).
[5]) D. R. P. 248291 (1912).

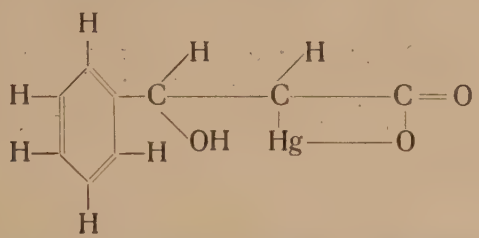
aromatische substituierte Körper, bei denen die Neigung zur Merkurierung in der Seitenkette stärker als im Ring hervortritt.

Der Eintritt des Quecksilbers in die Seitenkette erfolgt z. B. beim Nitrotoluol,[1]) von dem zwei merkurierte Verbindungen bekannt sind, eine Mono- und eine Di-quecksilberverbindung.





Unter denselben Bedingungen lassen sich Carbonsäuren in der Seitenkette merkurieren, wie Billmann[2]) durch die Überführung der β-Phenylhydracrylsäure in das Anhydrid der α-mercuri-β-phenylhydracrylsäure zeigte.



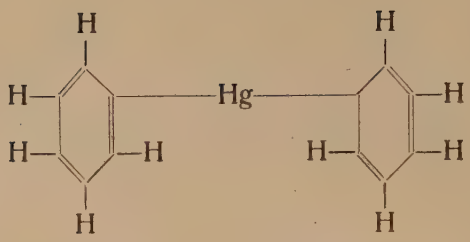
Die Fähigkeit aromatischer Körper, Quecksilberverbindungen zu bilden, ist derart entwickelt, daß die Merkurierung sogar zu vollkomplexen Körpern führt, d. h. solchen, in denen das Quecksilber mit beiden Wertigkeiten an organische Reste gebunden ist, wie Schöller und Schrauth[3]) angeben.

Alle die oben genannten merkurierten Verbindungen sind halbkomplexe, d. h. Verbindungen, in denen das Quecksilber nur mit einer Wertigkeit am Kohlenstoffatom haftet.

Die einfachste, vollkomplexe, aromatische Verbindung ist das Quecksilberdiphenyl,

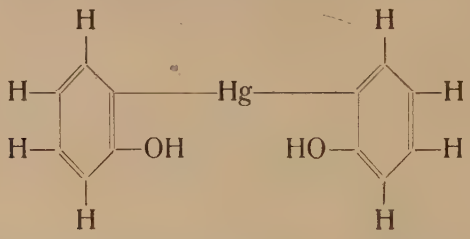
---

[1]) Kurtz, B. 31, 1529 (1898).
[2]) B. 43, 573 (1910).
[3]) Mediz. Klinik 1912, Nr. 29.

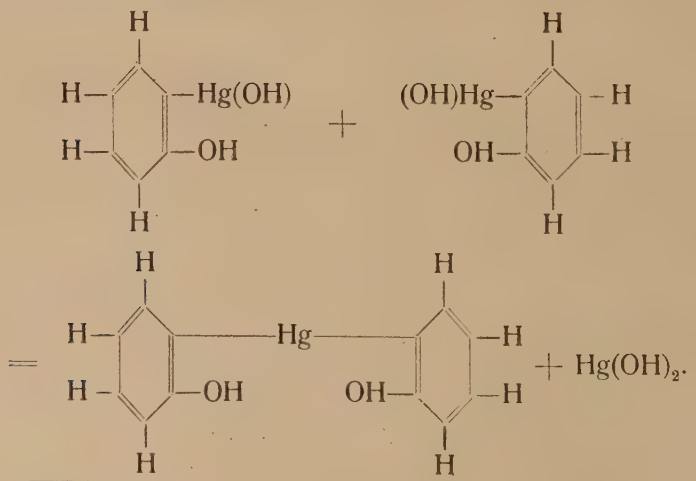


das von Otto und Dreher[1]) aus Brombenzol und Natriumamalgam dargestellt wurde.

Dimroth[2]) erhielt durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Phenol das Quecksilberdiphenol.



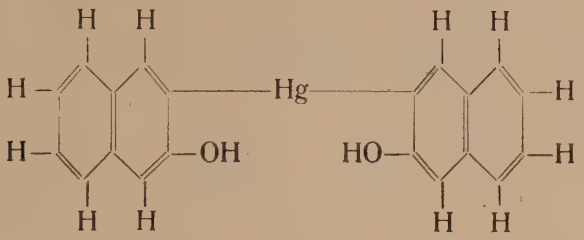
Die Bildung des Quecksilberdiphenols ist dadurch zu erklären, daß Quecksilberoxyd austritt, und die dadurch frei gewordene Bindung an das am anderen Ring befindliche Quecksilber herantritt nach der Formel



[1]) A. 154, 93.

[2]) B. 35, 2853 (1902).

β-Naphtol läßt sich durch Quecksilbereinwirkung überführen in β-Naphtolquecksilber.[1])



Von den aromatischen cyclischen Verbindungen sind nicht nur das Benzol und seine Derivate der Merkurierung leicht zugänglich, auch bei den heterocyclischen Körpern ist diese Erscheinung beobachtet worden.

Wie bereits oben erwähnt, hat Volhard[2]) das Thiophen in Monoquecksilberchloridthiophen übergeführt.

Dimroth[3]) gelang es später, durch Einwirkung von Quecksilberacetat auf Thiophen eine Diquecksilberverbindung zu erhalten, das Diquecksilberthiophenacetat $C_4H_2SHgOH \cdot HgOOCCH_3$.

Bei den Körpern der aromatischen Reihe ist bereits gesagt worden, daß die Merkurierung nicht nur im Kern, sondern auch in der offenen Kette eintritt, wie dies bei Verbindungen der Fettreihe der Fall ist. Die Einwirkung von Quecksilberacetat auf aliphatische Verbindungen ist im Vergleich zu der aromatischen Reihe noch wenig untersucht worden. Dieses Gebiet haben hauptsächlich Schöller und Schrauth ihren Arbeiten zugrunde gelegt.

So gelang ihnen die Überführung des Methylmalonsäuredimethylesters in den Oxyquecksilbermethylmalonsäuredimethylester,[4]) $HOHg \cdot C(CH_3) \cdot (COOCH_3)_2$. Die leichte Darstellung

---

[1]) Otto, A. 147, 157 und 154, 188.
[2]) A. 267, 172.
[3]) B. 32, 759 (1899).
[4]) B. 42, 777 (1909).

der merkurierten Verbindung ist in diesem Falle auf das Vorhandensein der reaktionsfähigen Methylengruppe zurückzuführen, deren Wasserstoffatome leicht anstauschbar sind.

Durch Einwirkung von Quecksilberverbindungen auf Ölsäureäthylester erhielten Schöller und Schrauth[1]) den Quecksilberölsäureäthylester.

[1]) D. R. P. 228877 (1911).

Theoretischer Teil.

Die Merkurierung hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe ist im Gegensatz zu den zahlreichen Arbeiten, die auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen hierüber vorliegen, erst ganz vereinzelt studiert worden. Die Untersuchungen, die sich mit dieser Frage befassen, gehören erst der letzten Zeit an.

Hilpert und Grüttner[1]) ist es vor kurzem gelungen, einen vollhydrierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoff, das Cyclohexan, zu merkurieren, natürlich nicht durch direkte Einwirkung von Quecksilberverbindungen auf den cyclischen Ring. Grüttner führt Bromcyclohexan, das er aus Cyclohexanol durch Bromwasserstoffeinwirkung erhält, in Cyclohexylmagnesiumhalogenid über. Dieses tritt dann mit einem Überschuß von Quecksilberhalogenid in Reaktion und bildet so das merkurierte Cyclohexan.

Auf dem Gebiete der partiell hydrierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe liegt über die Darstellung von merkurierten Verbindungen nur ein Patent von den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. vor.[2])

Auf die Anregung von Professor Dr. R. Wolffenstein befaßte ich mich mit dem Studium der Einwirkung von Quecksilberacetat auf partiell hydrierte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

---

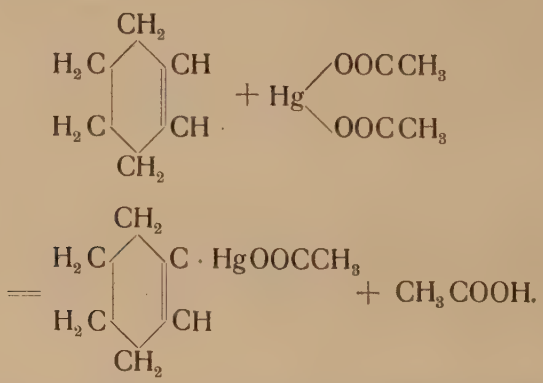
[1]) B. 47, 177, 1651 (1914).

[2]) D. R. P. 245 571.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf partiell hydrierte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur.

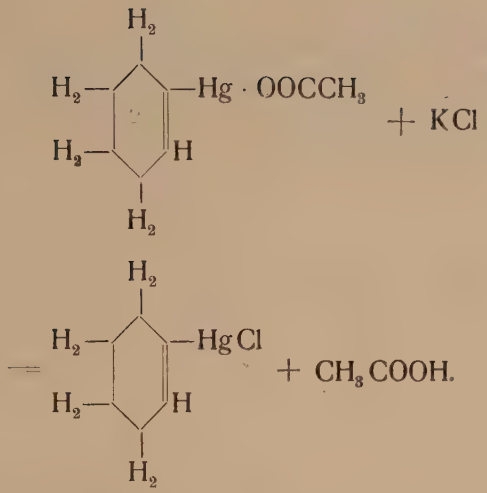
Die Einwirkung von essigsaurem Quecksilberoxyd auf partiell hydrierte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe führt bereits bei gewöhnlicher Temperatur zur Merkurierung derselben. Diese Erscheinung ist beachtenswert, da die Umsetzung von Quecksilberverbindungen mit aromatischen Ringen im allgemeinen nur in der Wärme vor sich geht, wie z. B. die Bildung des Phenylquecksilberacetates zeigt.[1])

Die Reaktion zwischen Cyclohexen und Mercuriacetat verläuft normal, indem Austausch eines im Ring enthaltenen Wasserstoffatomes gegen die Gruppe $Hg \cdot OOCH_3$ stattfindet, nach der Gleichung

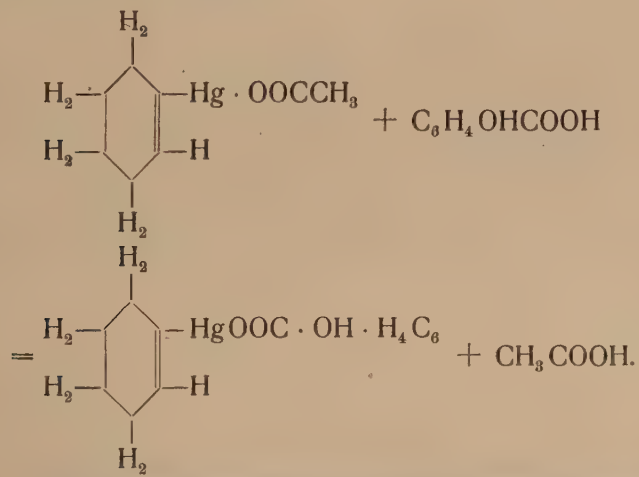


Das so gebildete Cyclohexenylquecksilberacetat ist in Essigsäure leicht löslich und bildet nach der bekannten Weise mit Halogensalzen, wie Kaliumbromid, Kaliumchlorid und Kaliumjodid durch doppelte Umsetzung schwer lösliche Körper nach der Gleichung

[1]) Dimroth, B. 31, 2154 (1898).

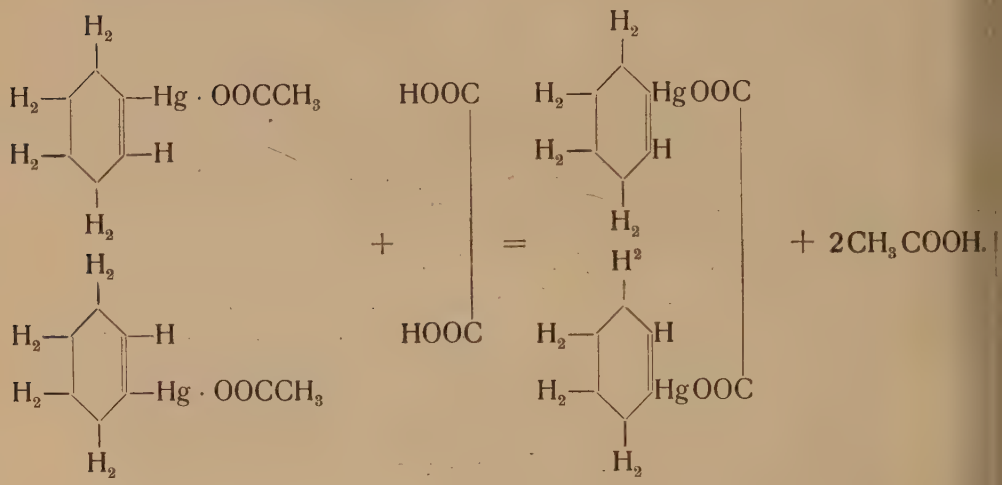


Ferner tauscht das Cyclohexenylquecksilberacetat die Acetatgruppe leicht gegen Reste von Säuren, hauptsächlich der aromatischen Reihe aus, und es entstehen dadurch schwerlösliche Verbindungen. Läßt man z. B. Salicylsäure auf Cyclohexenylquecksilberacetat einwirken, so erhält man das Cylohexenylquecksilbersalicylat nach der Gleichung

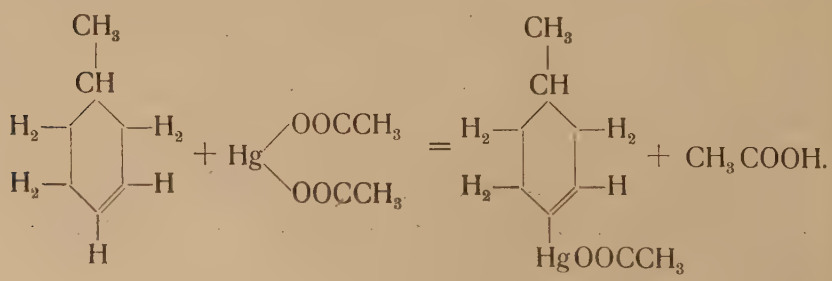


Analog der Salicylsäure bilden auch die anderen einbasischen Säuren, wie Dibromsalicylsäure, Dibromzimtsäure mit Cyclohexenylquecksilberacetat schwerlösliche Verbindungen.

Die Umsetzung von zweibasischen Säuren mit Cyclohexenylquecksilberacetat unterscheidet sich nur darin von der Einwirkung einbasischer Säuren, daß 2 Mol des cyclischen Kohlenwasserstoffes mit 1 Mol der Dicarbonsäure reagieren, wie z. B. bei der Oxalsäure und Tetrachlorphtasäure.

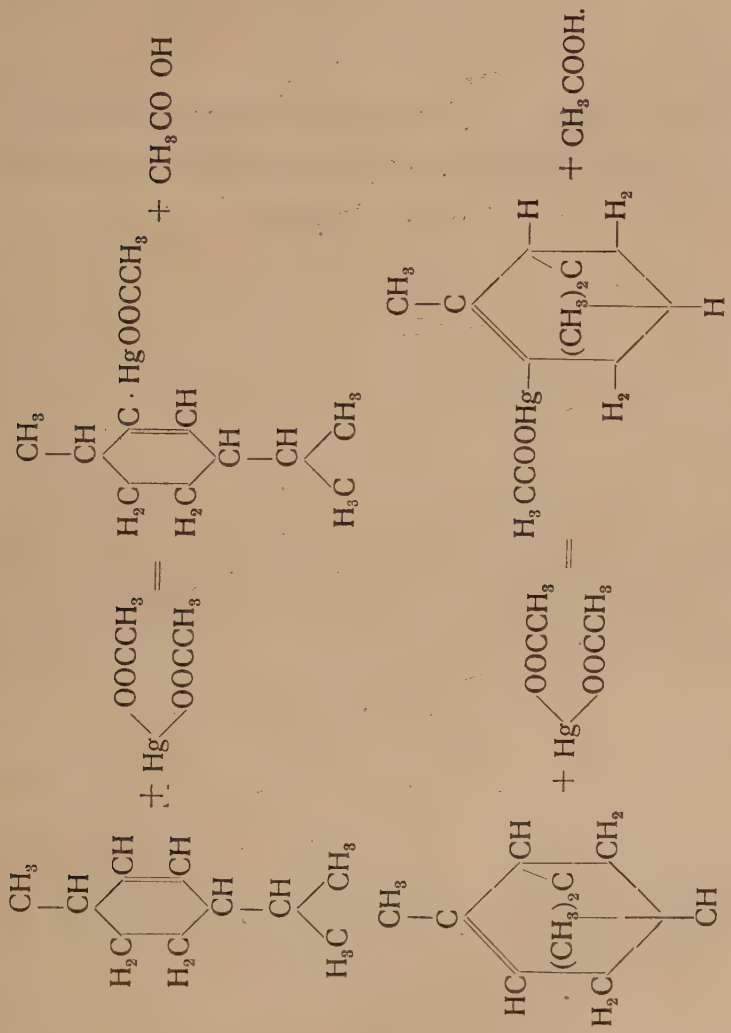


Beim p-Methylcyclohexen vollzieht sich die Einwirkung von Mercuriacetat auf dem Kohlenwasserstoff leichter als beim Cyclohexen. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß eine Methylgruppe in p-Stellung zu dem einen doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, wodurch das daran haftende Wasserstoffatom leichter beweglich wird, wie überhaupt in cyclischen Verbindungen, speziell der aromatischen Reihe, ein in p-Stellung zu einer besetzten Stelle stehendes Wasserstoffatom reaktionsfähig wird.



Auch das Methylcyclohexenylquecksilberacetat bildet mit Säuren durch doppelte Umsetzung leicht schwerlösliche Körper.

Ebenso wie das Cyclohexen reagieren auch die Terpene. Sowohl das monocyclische Menthen, als auch das bicyclische Pinen besitzen die Fähigkeit, sich mit Mercuriacetat zu merkurierten Verbindungen umzusetzen.



Die Reaktion verläuft ebenso wie beim Cyclohexen, allerdings nicht so glatt wie beim Methylcyclohexen. Das Menthenylquecksilberacetat und das Myrtenylquecksilberacetat tauschen beide leicht die Acetatgruppe gegen andere Säurereste aus und bilden so schwerlösliche Verbindungen.

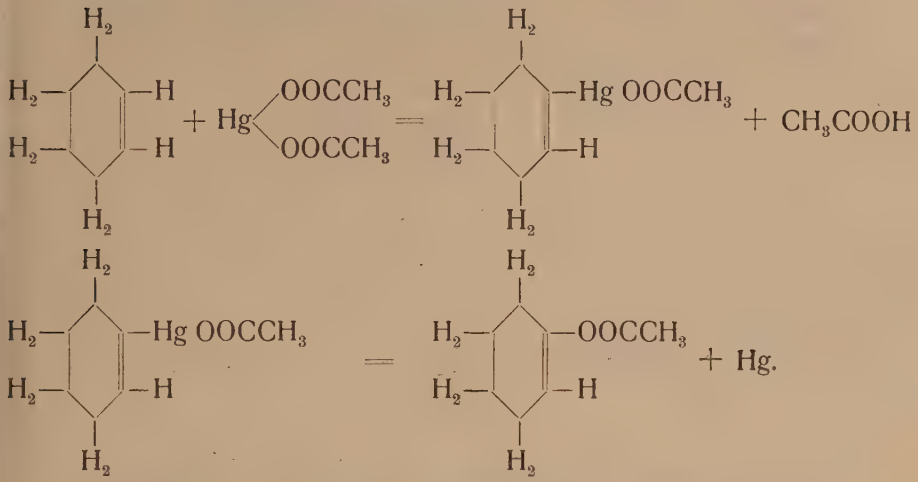
Einwirkung von Quecksilberacetat auf partiell hydrierte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe in der Wärme.

I. Bildung der Ester.

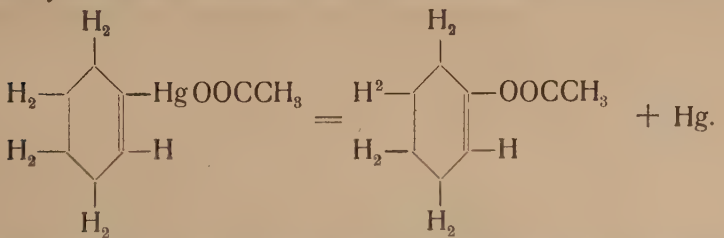
Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist durch Einwirkung von Mercuriacetat mit der Bildung von Quecksilberverbindungen die Reaktionsmöglichkeit erschöpft, bei den partiell hydrierten hydroaromatischen Ringen läßt sich aber die Reaktion in ganz anderer Weise durch Eliminierung von Quecksilber aus der vorher gebildeten Quecksilberverbindung fortführen. Während bisher die Einwirkung von Mercuriacetat auf den Kohlenwasserstoff und die dadurch entstehende Bildung der Quecksilberverbindung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt ist, so vollzieht sich in der Wärme die Umsetzung derart, daß sich aus der entstandenen merkurierten Verbindung metallisches Quecksilber abscheidet und die Acetatgruppe —OOCCH$_3$ direkt an den Ring anlagert.

Diese Reaktion tritt bei allen partiell hydrierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen ein, monocyclischen wie bicyclischen. Der Kohlenwasserstoff wird beim Erhitzen mit Mercuriacetat durch Sauerstoffanlagerung in den Essigsäureester des entsprechenden Alkohols übergeführt, eine Reaktion, die auf anderem Wege bisher noch nicht gelungen ist.

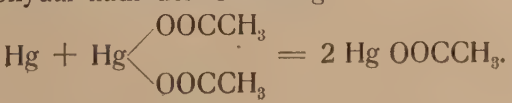
Die Bildung des Esters, z. B. des Cyclohexenylacetates, verläuft nach folgender Gleichung:



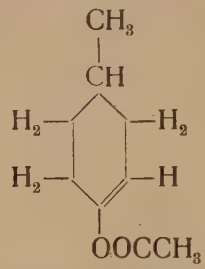
Es vollzieht sich also hier eine Reaktion, die bereits in der Kälte in geringem Maße eintritt. Neben der Bildung des Cylohexenylquecksilberacetates macht sich nämlich bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf den Kohlenwasserstoff, z. B. Cyclohexen, bei gewöhnlicher Temperatur eine geringe Abscheidung von Mercuroacetat bemerkbar. Diese Tatsache ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß sich aus dem gebildeten Cyclohexenylquecksilberacetat Quecksilber abscheidet und dadurch der Essigsäureester des Cyclohexenols entsteht nach der Gleichung



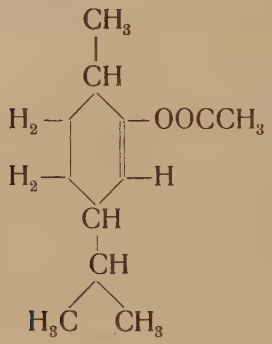
Das ausgeschiedene Quecksilber reagiert nun mit noch vorhandenem Mercuriacetat und reduziert dieses zu essigsaurem Quecksilberoxydul nach der Gleichung



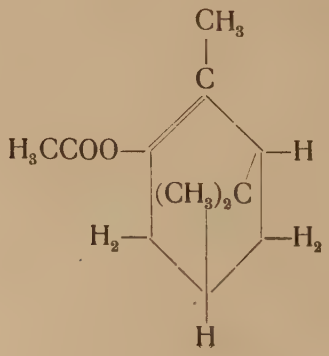
Ebenso wie beim Cyclohexen verläuft die Reaktion der Esterbildung auch bei den anderen partiell hydrierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. Aus Methylcyclohexen entsteht Methylcyclohexenylacetat von der Formel



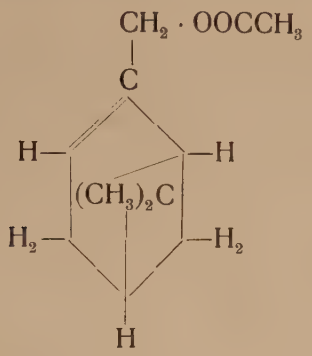
aus Menthen Methylisopropylcyclohexenylacetat von der Formel



aus Pinen Myrtenylacetat. Bei der Bildung dieses Körpers tritt wahrscheinlich eine intermolekulare Verschiebung ein. Man nimmt nämlich an, daß zuerst analog den anderen eben erwähnten Estern die Verbindung



entsteht. Durch intermolekulare Verschiebung aber wird die Acetatgruppe gegen ein Wasserstoffatom der der doppelten Bindung benachbarten Methylgruppe des Pinens ausgetauscht. Es entsteht somit der Körper



II. Überführung der Ester in ihre Alkohole.

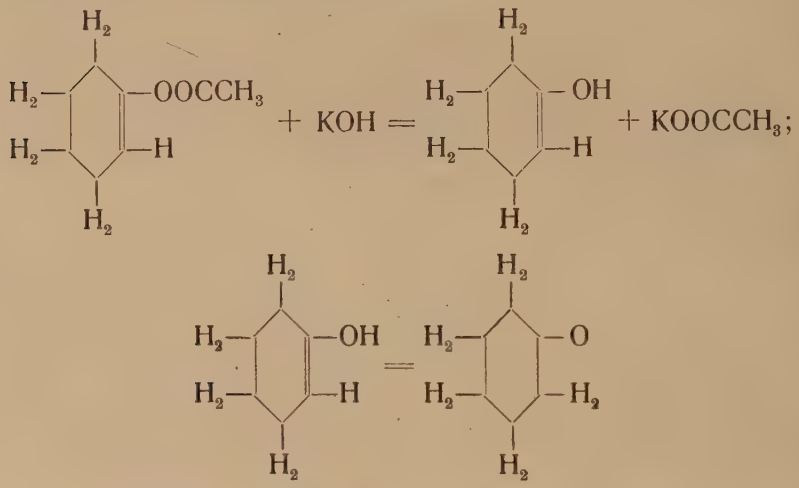
Die oben beschriebenen Ester stellen keine unbekannten Verbindungen dar. Sie sind bereits früher aus den entsprechenden Alkoholen oder Ketonen durch Acetylieren gewonnen worden. So erhielt Mannich[1]) durch Erhitzen von Cyclohexanon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Essigsäureester des Cyclohexenols, aus Methylcyclohexanon und Menthon[2]) auf dieselbe Weise die entsprechenden Ester. F. W. Semmler und K. Bartels[3]) gewannen aus Myrtenol auf ähnlichem Wege das Myrtenylacetat.

Es sei hier beiläufig erwähnt, daß die Darstellung des Cyclohexenylacetates aus Cyclohexanon mittels Acetylchlorid glatter und schneller verläuft als die Mannichsche Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird.

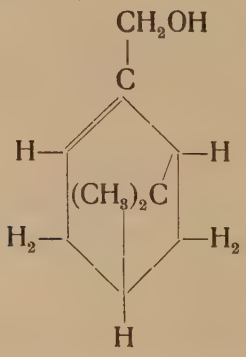
Da in den aus den Kohlenwasserstoffen durch Merkurierung gebildeten Estern bereits die entsprechenden hydroxylhaltigen Verbindungen vorliegen, so erscheint es geboten, die gebildeten Ester zu verseifen und damit einen Weg zu geben, die Kohlen-

[1]) B. 39, 1594 (1906).
[2]) B. 41, 564 (1908).
[3]) B. 40, 1274 (1907).

wasserstoffe durch Sauerstoffanlagerung in die entsprechenden Alkohole bzw. Ketone überzuführen. So entsteht durch die Verseifung aus Cyclohexenylacetat das Cyclohexanon, aus Methylcyclohexenylacetat das Methylcyclohexanon und aus Methylisopropylcyclohexenylacetat das Menthon. Die Enolform, welche bei der Verseifung primär entsteht, ist, wie Mannich bereits gezeigt hat, nicht beständig und geht sofort in das entsprechende Keton über nach folgender Gleichung:



Durch Verseifung des Myrtenylacetates wird übereinstimmend mit Semmler und Bartels der entsprechende Alkohol, das Myrtenol von der Formel



erhalten, das als bicyclisches Ringsystem nicht tautomer reagiert.

Durch die Merkurierung der partiell hydrierten hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, die darauffolgende Darstellung ihrer Ester und deren Verseifung ist somit ein Weg gegeben, den cyclischen Kohlenwasserstoff durch Sauerstoffanlagerung in den entsprechenden Alkohol überzuführen.

Interessant erscheint es weiterhin, obige Reaktion, die bei den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen glatt von statten geht, auf aromatische Ringe, wie das Benzol, zu übertragen, wodurch dieses in Phenol übergeführt werden sollte. Man erhält aber bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Benzol in der Wärme nicht Phenylacetat, sondern es bleibt eine organische Quecksilberverbindung bestehen. Diese Tatsache ist auf die große Beständigkeit der merkurierten Benzolverbindung zurückzuführen, deren Bildung selbst sich auch erst in der Wärme vollzieht.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Cyclohexen bei gewöhnlicher Temperatur.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilberacetates.

Die Einwirkung von essigsaurem Quecksilberoxyd auf Cyclohexen findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur statt. Man arbeitet am zweckmäßigsten in einer Lösung von Eisessig, da die Reaktion hierin am glattesten verläuft. In wäßriger Lösung z. B. findet eine Umsetzung des Quecksilberacetates mit Cyclohexen überhaupt nicht statt. Die Versuchsanordnung ist folgende:

3 g Cyclohexen werden mit der molekularen Lösung von 11,6 g Mercuriacetat in 100 ccm warmen Eisessigs versetzt. Beim Erkalten bemerkt man die Abscheidung von weißen glänzenden Kristallen, die nach einiger Zeit als beendet anzusehen ist. Es empfiehlt sich, den Versuch am Abend vorzunehmen und ihn über Nacht sich selbst zu überlassen. Der Niederschlag wird filtriert, erst über Kali zum Vertreiben des Eisessigs stehen gelassen, dann über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet.

Analyse:

0,2225 g Subst.: 0,0717 g CO_2, 0,0281 g H_2O;
0,2582 g Subst.: 0,2325 g HgS.

Für: $C_2H_3O_2Hg$:
Ber.: 8,78 % C, 1,40 % H, 77,62 % Hg.
Gef.: 9,20 % C, 1,16 % H, 77,22 % Hg.

Der Körper kristallisiert in weißen glänzenden Blättchen und erweist sich als Mercuroacetat.

Es sei hier beiläufig erwähnt, daß sich nach obigem Verfahren bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf vollhydrierte cyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, aus der Lösung kristalline Prismen ausscheiden, die dem Schmelzpunkt und der Analyse nach mit essigsaurem Quecksilberoxyd identisch sind. Das Mercuriacetat wird also durch das Cyclohexan aus der Lösung ausgefällt. Fp. 184—185°.

Analyse:

0,1980 g Subst.: 0,0295 g CO_2, 0,0036 g H_2O;
0,3288 g Subst.: 0,2408 g HgS.

Für: $C_4H_6O_4Hg$:
Ber.: 15,09 % C, 1,88 % H, 62,89 % Hg.
Gef.: 14,94 % C, 1,82 % H, 63,08 % Hg.

In der obigen vom Mercuroacetat abfiltrierten essigsauren Lösung befindet sich das gebildete Cyclohexenylquecksilberacetat. Man isoliert dieses am besten durch Konzentrieren der Lösung im Vakuum. Im Fraktionierkolben bleibt eine Flüssigkeit zurück, aus der beim Erkalten das Cyclohexenylquecksilberacetat hexagonal auskristallisiert. Es wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1754 g Subst.: 0,1800 g CO_2, 0,0552 g H_2O;
0,1832 g Subst.: 0,1243 g HgS.

Für $C_8H_{12}O_2Hg$:
Ber.: 28,23 % C, 3,53 % H, 58,82 % Hg.
Gef.: 27,98 % C, 3,49 % H, 58,48 % Hg.

Ausbeute: 7,5 g = 63 %. Fp. 213—215°. Bei dieser Temperatur tritt Zersetzung des Körpers unter Quecksilberabscheidung ein.

Überführung des Cyclohexenylquecksilberacetates in andere Salze.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilbersalicylates.

Das Cyclohexenylquecksilberacetat liefert mit Säuren, besonders solchen der aromatischen Reihe, wie Salicylsäure, Dibromsalicylsäure, Tetrachlorphtalsäure äußerst beständige, gut kristallisierende Körper. Zu deren Darstellung ist es nicht notwendig, das Acetat in festem Zustande aus dem Eisessig abzuscheiden, sondern die Umsetzung vollzieht sich bereits in essigsaurer Lösung. Am geeignetsten ist folgende Arbeitsweise:

Das in Eisessig gelöste Cyclohexenylquecksilberacetat (aus 2 g Cyclohexen) wird unter Umrühren in eine molekulare Lösung von 8,4 g Salicylsäure in 200 ccm warmen Wassers eingetragen. Es bildet sich sofort eine weiße Emulsion, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit als weißer kristalliner Niederschlag am Boden absetzt. Das Cyclohexenylquecksilbersalicylat wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im lichtgeschützten Vakuumexsikkator getrocknet. Es empfiehlt sich, den Körper vor Tageslicht zu schützen, da dieses zersetzend auf ihn einwirkt.

Zur Analyse wird das Salicylat aus Eisessig umkristallisiert.

0,1885 g Subst.: 0,2572 g CO_2, 0,0611 g H_2O;
0,2518 g Subst.: 0,1404 g HgS.

Für $C_{13}H_{14}O_3Hg$:
Ber.: 37,32 % C, 3,35 % H, 47,85 % Hg.
Gef.: 37,21 % C, 3,60 % H, 48,06 % Hg.

Rohausbeute: 6,3 g = 62 %. Der Körper kristallisiert in Tafeln und zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen.

Bei der Darstellung des Salicylates und der folgenden Salze sind vor allem folgende drei Punkte zu beachten:

1. Die Reaktion wird in der Wärme, d. h. bei Wasserbadtemperatur eingeleitet.

2. Die Lösung der Salicylsäure muß vorher mit Wasser verdünnt werden, bevor die Umsetzung mit dem Cyclohexenyl-

quecksilberacetat erfolgt, da im Wasser die sich bildenden Salze unlöslich sind.

3. Die essigsaure Cyclohexenylquecksilberacetatlösung wird zur Salicylsäurelösung zugegeben, nicht umgekehrt.

Wenn man diese drei Punkte nicht berücksichtigt, erhält man eine ölige Abscheidung aus der essigsauren Lösung, die auch in der Kälte nicht zu einem kristallinen Körper erstarrt.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilberdibromsalicylates.

Die Umsetzung von Dibromsalicylsäure mit Cyclohexenylquecksilberacetat verläuft ebenso glatt wie die Bildung des Salicylates. Es ist nur, wie folgt, eine kleine Änderung in der Arbeitsweise zu beachten.

Die essigsaure Lösung des Cyclohexenylquecksilberacetates (aus 2 g Cyclohexen) wird in die molekulare Lösung von 6,5 g Dibromsalicylsäure in 100 ccm verdünnten Alkohols eingetragen, darauf stark mit Wasser verdünnt. Diese Verdünnung kann in diesem Falle nicht vorher erfolgen, da sonst Dibromsalicylsäure wieder ausfällt. Es bildet sich eine Emulsion, die sich bald zu einem dicken kristallinen Niederschlag zusammenballt, der ebenso wie das Salicylat filtriert, gewaschen und getrocknet wird.

Zur Analyse wird der Körper aus Alkohol umkristallisiert, aus dem er sich in Prismen abscheidet.

0,1940 g Subst.: 0,1948 g CO_2, 0,0317 g H_2O;
0,2893 g Subst.: 0,1154 g HgS;
0,2232 g Subst.: 0,1440 g AgBr.

Für $C_{13}H_{12}O_3Br_2Hg$:
Ber.: 27,09 % C, 2,07 % H, 34,72 % Hg, 27,78 % Br.
Gef.: 27,38 % C, 1,81 % H, 34,32 % Hg, 27,50 % Br.

Rohausbeute: 13,5 g = 93 %. Fp. 261°. Der Körper ist schneeweiß und besitzt einen würzigen Geruch.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilbertetrachlorphtalates.

Die zweibasischen Säuren, wie Tetrachlorphtalsäure und Oxalsäure setzen sich, ebenso wie die einbasischen, mit Cyclohexenylquecksilberacetat zu beständigen, gut kristallisierenden Salzen um, allerdings mit dem bereits im theoretischen Teil aus-

geführten Unterschiede, daß bei den zweibasischen Säuren beide Carboxylgruppen mit je einem cyclischen Ring in Reaktion treten.

Die essigsaure Cyclohexenylquecksilberacetatlösung (aus 2 g Cyclohexen) wird in die halbmolekulare Lösung von 3,7 g Tetrachlorphtalsäure in verdünnter Essigsäure unter Umrühren eingetragen. Es bildet sich auch hier eine weiße Emulsion, die sich beim Erkalten als kristalliner Niederschlag absetzt, der, wie oben beschrieben, behandelt wird.

Zur Analyse wird das Tetrachlorphtalat aus Eisessig umkristallisiert.

0,1845 g Subst.: 0,1725 g CO_2, 0,0382 g H_2O;
0,2355 g Subst.: 0,1289 g HgS;
0,1446 g Subst.: 0,0991 g AgCl.

Für $C_{18}H_{18}Hg_2O_4Cl_4$:
Ber.: 25,71 % C, 2,14 % H, 47,62 % Hg, 16,90 % Cl.
Gef.: 25,49 % C, 2,30 % H, 47,18 % Hg, 16,95 % Cl.

Der Körper kristallisiert in Prismen. Ausbeute: 8,5 g = 83 %. Fp. 243—245°.

Zur genauen Schmelzpunktsbestimmung vorliegender organischer Quecksilberverbindungen ist es erforderlich, die Körper nicht allzulange Zeit zu erhitzen, da sie sich hierbei leicht zersetzen. Es ist daher empfehlenswert, das Bad bis 5—10° unter den ungefähren Schmelzpunkt des Körpers zu erwärmen und erst dann das Schmelzpunktsröhrchen dieser Temperatur auszusetzen.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilberoxalates.

Die Darstellung des Cyclohexenylquecksilberoxalates verläuft analog der des Quecksilbertetrachlorphtalates. Das essigsaure Filtrat des Mercuroacetates (aus 2 g Cyclohexen) wird in die halbmolekulare Lösung von 2,9 g Oxalsäure in 200 ccm warmen Wassers allmählich eingetragen. Es bildet sich sofort eine weiße Emulsion, die sich beim Erkalten als kristalliner Niederschlag absetzt. Dieser wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Das Cyclohexenylquecksilberoxalat wird zur Analyse umkristallisiert. Da es sich aber in den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig nicht löst, ist es erforderlich, den Körper mit Pyridin zu reinigen, und zwar verfährt man folgendermaßen. Das Oxalat wird in Pyridin kalt gelöst, von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert, darauf mit gleichen Mengen Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Diese alkoholische Lösung wird unter fortgesetztem Erwärmen allmählich mit Wasser verdünnt. Hierbei fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich beim Erkalten kristallin absetzt.

Analyse:

0,1545 g Subst.: 0,1447 g CO_2, 0,0403 g H_2O;
0,1847 g Subst.: 0,4164 g HgS.

Für $C_{14}H_{18}O_4Hg_2$:
Ber.: 25,84 % C, 2,77 % H, 61,54 % Hg.
Gef.: 25,54 % C, 2,89 % H, 61,48 % Hg.

Rohausbeute: $5^1/_2$ g = 61 %. Fp. 218°. Hierbei tritt heftige Zersetzung des Oxalates unter Quecksilberabscheidung ein.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilberchlorides.

Die vorhergehenden Versuche zeigen sämtlich den Austausch der Acetatgruppe im Cyclohexenylquecksilberacetat gegen Säurereste. Im Folgenden sei die Umsetzung des Acetates mit Halogenverbindungen näher ausgeführt. Zur Bildung des Cyclohexenylquecksilberchlorides ist es nicht erforderlich, das Cyclohexenylquecksilberacetat in festem Zustande abzuscheiden, sondern die essigsaure Lösung des Acetates (aus 2 g Cyclohexen) wird in die molekulare Lösung von 1,8 g Kaliumchlorid in 200 ccm Wasser unter Umschütteln eingetragen. Es entsteht sofort eine milchige Emulsion, die sich nach einiger Zeit als kristalliner Niederschlag absetzt. Dieser wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet.

Zur Analyse wird das Cyclohexenylquecksilberchlorid aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei nimmt die Verbindung wahrscheinlich Kristallalkohol auf, denn erst nach sorgfältigem Trocknen im Chloroformstrom kann sie als konstant zusammengesetzt angesehen werden; vorher war es unmöglich, übereinstimmende Analysenresultate zu erhalten.

Analyse des konstanten Chlorides.

0,1687 g Subst.: 0,1390 g CO_2, 0,0405 g H_2O;
0,1443 g Subst.: 0,0671 g AgCl;
0,2776 g Subst.: 0,2055 g HgS.

Für C_6H_9HgCl:
Ber.: 22,75 % C, 2,84 % H, 11,50 % Cl, 63,81 % Hg.
Gef.: 22,47 % C, 2,66 % H, 11,22 % Cl, 63,19 % Hg.

Ausbeute: 4,9 g = 60 %. Bei 170—171° tritt Quecksilberabscheidung ein.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilberjodides.

Die Umsetzung des Cyclohexenylquecksilberacetates mit Kaliumjodid gestaltet sich nicht so einfach wie die Bildung des Chlorides. Es zeigt sich nämlich, daß beim Arbeiten in verdünnter Eisessiglösung der Reaktionsvorgang nach zwei Richtungen hin verläuft. Es bildet sich z. T. das gewünschte Cyclohexenylquecksilberjodid, zum weitaus größeren Teil fällt aber, wahrscheinlich infolge hydrolytischer Spaltung, Mercurijodid in roten prismatischen Kristallen (Schmelzpunkt 253°) aus. Die erhaltene Menge Quecksilberjodid beträgt 85 %.

Analyse:

0,2540 g Subst.: 0,1324 g HgS;
0,2093 g Subst.: 0,2210 g AgJ.

Für HgJ_2
Ber.: 44,35 % Hg, 55,65 % J.
Gef.: 44,93 % Hg, 56,04 % J.

Es ist daher zur Bildung des Cyclohexenylquecksilberjodides erforderlich, vom festen Cyclohexenylquecksilberacetat auszugehen. 2 g Acetat werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit der molekularen Lösung von 0,9 g Kaliumjodid in Wasser versetzt. Das Jodid scheidet sich infolge seiner großen Löslichkeit in Eisessig nicht aus. Um es in festem Zustande zu erhalten, wird im Vakuum Eisessig und Wasser abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisiert das Cyclohexenylquecksilberjodid in gelben hexagonalen Kristallen aus. Der

Körper wird filtriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

Zur Analyse wird er in Pyridin gereinigt.

0,1535 g Subst.: 0,0984 g CO_2, 0,0276 g H_2O;
0,1932 g Subst.: 0,1092 g HgS;
0,1875 g Subst.: 0,1067 g AgJ.

Für C_6H_9HgJ:
Ber.: 17,65 % C, 2,20 % H, 49,02 % Hg, 31,13 % J.
Gef.: 17,48 % C, 1,99 % H, 48,73 % Hg, 30,75 % J.

Rohausbeute: 2,1 g = 91 %. Fp. 228—230°. Das Cyclohexenylquecksilberjodid ist in Wasser leicht, in Eisessig nur in der Wärme, in Alkohol schwer löslich.

Darstellung des Cyclohexenylquecksilberbromides.

Für die Darstellung des Bromides ist es nicht erforderlich, das Cyclohexenylquecksilberacetat in festem Zustande abzuscheiden. Das essigsaure Filtrat des Mercuroacetates, welches das Cyclohexenylquecksilberacetat (aus 2 g Cyclohexen) enthält, wird in die molekulare Lösung von 3 g Kaliumbromid in 200 ccm Wasser eingetragen. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der filtriert und wie das Chlorid gewaschen und getrocknet wird.

Aus Benzol wird der Körper zur Analyse umkristallisiert.

0,1855 g Subst.: 0,1326 g CO_2, 0,0414 g H_2O;
0,1905 g Subst.: 0,1212 g HgS;
0,2007 g Subst.: 0,1049 g AgBr.

Für C_6H_9HgBr:
Ber.: 19,94 % C, 2,49 % H, 55,40 % Hg, 22,16 % Br.
Gef.: 19,49 % C, 2,47 % H, 54,84 % Hg, 22,24 % Br.

Ausbeute: 5,3 g = 60 %. Fp. 109—110°. Bei 160—161° tritt Quecksilberabscheidung ein.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf p-Methylcyclohexen bei gewöhnlicher Temperatur.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberacetates.

Die Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberacetates unterscheidet sich in ihrem Verlaufe nicht von der des Cyclohexenylquecksilberacetates. Die Reaktion vollzieht sich nur bedeutend schneller und glatter als beim Cyclohexen, vielleicht infolge der Gegenwart einer Methylgruppe in dem Cyclohexenring, und hat dementsprechend auch bessere Ausbeuten als vorher zur Folge. 2 g p-Methylcyclohexen werden in die molekulare warme Eisessiglösung von 6,5 g Mercuriacetat eingetragen. Die vorher wasserhelle Flüssigkeit färbt sich hierbei goldgelb, das Mercuroacetat fällt sofort in weißen Blättchen aus. Es ist auch in diesem Falle empfehlenswert, die Fällung über Nacht stehen zu lassen. Das im Filtrat des Mercuroacetates enthaltene Methylcyclohexenylquecksilberacetat wird durch Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum in festem Zustande erhalten, und zwar kristallisiert es aus dem im Fraktionierkolben vorhandenen Rückstand in gelben hexagonalen Kristallen aus. Das Acetat wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Kali getrocknet.

Analyse:

0,1912 g Subst.: 0,2183 g Co_2, 0,0602 g H_2O;
0,1822 g Subst.: 0,1184 g Hg.

Für $C_9H_{14}O_2Hg$:
Ber.: 30,51 % C, 3,97 % H, 56,49 % Hg.
Gef.: 30,49 % C, 3,49 % H, 56,02 % Hg.

Ausbeute: 2,8 g = 87 %. Fp. 193—195°, wobei unter Quecksilberabscheidung Zersetzung eintritt.

Überführung des Methylcyclohexenylquecksilberacetates in andere Salze.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberdibromsalicylates.

Die Umsetzung von Methylcyclohexenylquecksilberacetat mit Säuren führt zu äußerst beständigen und gut kristallisierenden Salzen. Das essigsaure, Methylcyclohexenylquecksilberacetat enthaltende Filtrat des Mercuroacetates (aus 2 g Methylcyclohexen) wird in die molekulare Lösung von 11,6 g Dibromsalicylsäure in warmem verdünnten Alkohol eingetragen. Es entsteht sofort eine weiße Emulsion, die sich zum kristallinen weißen Niederschlage zusammenballt, der filtriert, gewaschen und getrocknet wird.

Zur Analyse wird das Dibromsalicylat aus Benzol umkristallisiert.

0,1878 g Subst.: 0,1924 g CO_2, 0,0410 g H_2O;
0,1822 g Subst.: 0,0698 g HgS;
0.2002 g Subst.: 0,1281 g AgBr.

Für $C_{14}H_{14}O_3Br_2Hg$:
Ber.: 28,40 % C, 2,37 % H, 33,69 % Hg, 27,11 % Br.
Gef.: 27,99 % C, 2,42 % H, 33,03 % Hg, 27,22 % Br.

Ausbeute: 9,5 g = 79 %. Fp. 226 — 227°. Der Körper kristallisiert in prismatischen Nadeln und zeigt einen stark würzigen Geruch.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberdibromcinnamylates.

Das in Eisessig gelöste Methylcyclohexenylquecksilberacetat (aus 2 g Methylcyclohexen) wird zu der molekularen Lösung von 6,9 g Dibromzimmtsäure in warmem verdünnten Alkohol zugegeben. Auch hier tritt sofort Bildung einer weißen Emulsion ein, die sich alsbald als kristalliner Niederschlag absetzt. Dieser wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wird die Verbindung aus Benzol umkristallisiert. Da das Dibromcinnamylat sich in Benzol äußerst leicht löst, so ist es erforderlich, die Flüssigkeitsmenge einzuengen und darauf das Dibromcinnamylat mit Ligroin auszufällen.

Analyse:

0,1732 g Subst.: 0,2001 g CO_2, 0,0468 g H_2O;
0,2055 g Subst.: 0,0786 g HgS;
0,2033 g Subst.: 0,1257 g AgBr.

Für $C_{16}H_{18}O_2Br_2Hg$:
Ber.: 31,89 % C, 2,98 % H, 33,22 % Hg, 26,57 % Br.
Gef.: 31,50 % C, 3,00 % H, 32,97 % Hg, 26.31 % Br.

Fp. 194—195°. Ausbeute: 9,1 g = 70 %. Die Verbindung zeigt ebenfalls einen würzigen Geruch. Sie kristallisiert in prismatischen Nadeln, die teilweise in Büscheln zusammenstehen.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberoxalates.

Die Einwirkung von zweibasischen Säuren auf das Methylcyclohexenylquecksilberacetat verläuft ebenso glatt wie beim Cyclohexenylquecksilberacetat. Das in Eisessig gelöste Methylcyclohexenylquecksilberacetat (aus 2 g Methylcyclohexen) wird in die halbmolekulare Lösung von 1,8 g Oxalsäure in warmem Wasser eingetragen. Der hierbei ausfallende Niederschlag wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wird das Oxalat mit Pyridin nach dem beim Cyclohexenylquecksilberoxalat beschriebenen Verfahren gereinigt.

Analyse:

0,1755 g Subst.: 0,1821 g CO_2, 0,0473 g H_2O;
0,2205 g Subst.: 0,1484 g HgS.

Für $C_{16}H_{22}O_4Hg_2$:
Ber.: 28,74 % C, 3,22 % H, 58,65 % Hg.
Gef.: 28,29 % C, 2,98 % H, 58,01 % Hg.

Ausbeute: 7,0 g = 71 %. Fp. 160 — 162°, wobei unter Quecksilberabscheidung Zersetzung eintritt.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberchlorides.

Die Umsetzung des Acetates gegen Halogene vollzieht sich genau so wie beim Cyclohexenylquecksilberacetat. Das das essigsaure Methylcyclohexenylquecksilberacetat (aus 2 g Methylcyclo-

hexen) enthaltende Filtrat des Mercuroacetates wird zu der molekularen Lösung von 1,3 g Kaliumchlorid in 200 ccm Wasser zugegeben. Das Chlorid setzt sich als kristalliner Niederschlag ab, wird filtriert und getrocknet. Aus Eisessig läßt es sich zur Analyse umkristallisieren.

0,1812 g Subst.: 0,1667 g CO_2, 0,0514 g H_2O;
0,2175 g Subst.: 0,1521 g HgS;
0,1931 g Subst.: 0,8195 g AgCl.

Für $C_7H_{11}HgCl$:
Ber.: 25,41 % C, 3,32 % H, 60,51 % Hg, 10,74 % Cl.
Gef.: 25,08 % C, 3,15 % H, 60,28 % Hg, 10,49 % Cl.

Ausbeute: 5,6 g = 81 %. Fp. 275°. Bei 234—236° zersetzt sich das Chlorid unter Dunkelfärbung. Es kristallisiert in weißen hexagonalen Tafeln.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberjodides.

Für die Darstellung des Jodides ist es erforderlich, das Methylcyclohexenylquecksilberacetat in festem Zustande mit Kaliumjodid umzusetzen. 2 g Methylcyclohexenylquecksilberacetat werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit der molekularen wäßrigen Lösung von 3,4 g Kaliumjodid versetzt. Die goldgelb gefärbte Flüssigkeit wird im Vakuum eingeengt. Aus dem im Fraktionierkolben verbleibenden Rückstande kristallisiert beim Erkalten ein weißer Körper aus. Das Methylcyclohexenylquecksilberjodid wird getrocknet und zur Analyse aus Eisessig umkristallisiert. Es kristallisiert hexagonal.

0,1542 g Subst.: 0,1105 g CO_2, 0,0346 g H_2O;
0,2154 g Subst.: 0,1174 g HgS;
0,2006 g Subst.: 0,1113 g AgJ.

Für $C_7H_{11}HgJ$:
Ber.: 19,90 % C, 2,60 % H, 47,39 % Hg, 30,09 % J.
Gef.: 19,59 % C, 2,49 % H, 46,98 % Hg, 29,98 % J.

Fp. 270 - 272°, wobei Zersetzung eintritt. Das Jodid ist leicht löslich in Wasser und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol.

Darstellung des Methylcyclohexenylquecksilberbromides.

Zur Darstellung des Bromides ist es nicht erforderlich, das feste Methylcyclohexenylquecksilberacetat mit Kaliumbromid umzusetzen. Das in Eisessig gelöste Methylcyclohexenylquecksilber-

acetat (aus 2 g Methylcyclohexen) wird in die molekulare wäßrige Lösung von 2,6 g Kaliumbromid eingetragen. Der sich bildende Niederschlag wird wie das Chlorid behandelt.

Zur Analyse wird das Methylcyclohexenylquecksilberbromid aus Benzol umkristallisiert.

0,1850 g Subst.: 0,1492 g CO_2, 0,0533 g H_2O;
0,2112 g Subst.: 0,1298 g HgS;
0,2032 g Subst.: 0,1003 g AgBr.

Für $C_7H_{11}HgBr$:
Ber.: 22,40 % C, 2,94 % H, 53,34 % Hg, 21,34 % Br.
Gef.: 21,99 % C, 3,20 % H, 52,96 % Hg, 21,01 % Br.

Ausbeute: 5,9 g = 76 %. Fp. 274—276°.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Menthen bei gewöhnlicher Temperatur.

Darstellung des Menthenylquecksilberacetates.

Quecksilberacetat wirkt auf Menthen leicht unter Bildung des Menthenylquecksilberacetates ein. 3 g Menthen werden mit einer Lösung von 6,9 g essigsaurem Quecksilberoxyd in 100 ccm Eisessig versetzt. Unter goldgelber Färbung der Flüssigkeit fällt sofort Mercuroacetat aus. Das im Filtrat befindliche Menthenylquecksilberacetat läßt sich aus der Flüssigkeit nicht in festem Zustande abscheiden, sondern nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum bleibt eine sirupartige Masse zurück, die auch in der Kälte nicht zum kristallinen Körper erstarrt.

Überführung des Menthenylquecksilberacetates in andere Salze.

Darstellung des Menthenylquecksilberchlorides.

Es empfiehlt sich, das Menthenylquecksilberacetat in andere Salze überzuführen, die kristalline beständige Körper liefern. Das essigsaure, das Menthenylquecksilberacetat (aus 2 g Menthen) enthaltende Filtrat des Mercuroacetates wird mit 1,3 g kristallisiertem Natriumchlorid versetzt und die Flüssigkeit bis zur Lösung des Natriumchlorides mit Wasser verdünnt. Das Chlorid fällt als kristalliner Niederschlag aus, wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Bei zu starker Verdünnung scheidet es sich als Öl ab, das erst nach Konzentrieren der Flüssigkeit im Vakuum kristallinisch erstarrt.

Zur Analyse wird der Körper nach der bei den Oxalaten beschriebenen Methode mit Pyridin gereinigt.

0,1834 g Subst.: 0,2215 g CO_2, 0,0823 g H_2O;
0,2054 g Subst.: 0,1286 g HgS;
0,2105 g Subst.: 0,7665 g AgCl.

Für $C_{10}H_{17}HgCl$:
Ber.: 32,33 % C, 4,30 % H, 53,83 % Hg, 9,55 % Cl.
Gef.: 32,93 % C, 4,97 % H, 53,97 % Hg, 9,00 % Cl.

Rohausbeute: 5,5 g = 68 %. Fp. 108—110°.

Darstellung des Menthenylquecksilberdibromsalicylates.

Auch das Menthenylquecksilberacetat bildet mit aromatischen Säuren äußerst beständige kristalline Körper. Das in Eisessig gelöste Menthenylquecksilberacetat (aus 2 g Menthen) wird in die molekulare Lösung von 8,7 g Dibromsalicylsäure in 100 ccm verdünnten Alkohols unter Umrühren allmählich eingetragen. Der sich aus der entstandenen Emulsion bildende kristalline Niederschlag wird filtriert, gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wird das Dibromsalicylat aus Benzol umkristallisiert.

0,1658 g Subst.: 0,1945 g CO_2, 0,0499 g H_2O;
0,2253 g Subst.: 0,0836 g HgS;
0,2081 g Subst.: 0,1222 g AgBr.

Für $C_{17}H_{20}O_3Br_2Hg$:
Ber.: 32,27 % C, 3,16 % H, 31,64 % Hg, 25,31 % Br.
Gef.: 31,99 % C, 3,34 % H, 31,98 % Hg, 24,98 % Br.

Ausbeute an Dibromsalicylat 7,8 g = 55 %. Fp. 220—222°.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Pinen bei gewöhnlicher Temperatur.

Darstellung des Myrtenylquecksilberacetates.

Ebenso wie das monocyclische Menthen, läßt sich auch das bicyclische Pinen leicht merkurieren. 5 g Pinen werden in die molekulare Lösung von 11,5 g Quecksilberacetat in 100 ccm Eisessig eingetragen. Unter Goldgelbfärbung der Flüssigkeit fällt sofort Mercuroacetat aus. Das Myrtenylquecksilberacetat läßt sich aus dem Filtrat nicht in kristalliner Form abscheiden, sondern bildet beim Konzentrieren der Lösung im Vakuum eine sirupartige Masse.

Ueberführung des Myrtenylquecksilberacetates in andere Salze.

Darstellung des Myrtenylquecksilberchlorides.

Die Überführung des Acetates in das Chlorid vollzieht sich ebenso wie beim Menthen spielend leicht. Die essigsaure Lösung des Myrtenylquecksilberacetates (aus 2 g Pinen) wird mit der molekularen Menge (2,2 g) kristallisierten Natriumchlorids versetzt und mit Wasser bis zur Lösung des Natriumchlorids verdünnt. Das Myrtenylquecksilberchlorid fällt sofort als kristalliner Niederschlag aus, der sich aus Alkohol umkristallisieren läßt.

Analyse:

0,2029 g Subst.: 0,2432 g CO_2, 0,0718 g H_2O;
0,1899 g Subst.: 0,1194 g HgS;
0,2134 g Subst.: 0,0871 g AgCl.

Für $C_{10}H_{15}HgCl$:
Ber.: 32,39 % C, 4,05 % H, 53,98 % Hg, 9,58 % Cl;
Gef.: 32,68 % C, 3,93 % H, 54,21 % Hg, 10,09 % Cl.

Ausbeute: 5,8 g = 72 %. Fp. 217°. Bei 193—195° zersetzt sich der Körper unter Dunkelfärbung.

Darstellung des Myrtenylquecksilberdibromsalicylates.

Die essigsaure Lösung des Myrtenylquecksilberacetates (aus 2 g Pinen) wird zu der molekularen Lösung von 8,5 g Dibromsalicylsäure in 100 ccm warmen verdünnten Alkohols zugegeben. Die sich hierbei bildende Emulsion setzt sich nach einigem Stehen als kristalliner Niederschlag ab, der filtriert, gewaschen und getrocknet wird. Aus Benzol wird er zur Analyse umkristallisiert.

0,1635 g Subst.: 0,5754 g CO_2, 0,0445 g H_2O;
0,2311 g Subst.: 0,0858 g HgS;
0,2054 g Subst.: 0,1206 g AgBr.

Für $C_{17}H_{18}O_3Br_2Hg$:
Ber.: 32,38 % C, 2,86 % H, 31,74 % Hg, 25,39 % Br.
Gef.: 31,98 % C, 3,02 % H, 32,00 % Hg, 24,98 % Br.

Ausbeute: 6,5 g = 72 %. Fp. 225—226°.

Analytischer Teil.

Die quantitative Quecksilberbestimmung merkurierter organischer Körper bietet gewisse Schwierigkeiten, da nach Aufschluß der Quecksilberverbindung mit Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr diese trotz Neutralisation und darauf folgendem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure störend auf die Fällung des Quecksilbersulfides einwirkt. Ein richtiges Resultat wird erst nach überaus sorgfältigem Auswaschen des ausgefallenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff und Vertreiben des letzteren mit Alkohol herbeigeführt.

Es ist daher von Steiger[1]) im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg ein Verfahren ausgearbeitet worden, das die quantitative Quecksilberbestimmung organischer Substanzen bedeutend erleichtert. Es ist hauptsächlich für stickstoffhaltige Quecksilberverbindungen geeignet, führt aber auch bei den hier vorliegenden Körpern zu guten Resultaten. Steiger erwärmt die organische Verbindung in einem mit Trichter bedeckten Erlenmeyer mit konzentrierter Salzsäure, zu der er eine kleine Menge analysenreines Kaliumchlorid zugibt. Statt der Salzsäure kann auch eine salzsaure Bromlösung angewandt werden, die aber für die hier vorliegenden Körper nicht geeignet ist. Das Quecksilber der zerstörten organischen Verbindung geht mit dem Kaliumchlorid das nicht flüchtige Doppelsalz $HgCl_2 \cdot KCl$ ein, sodaß die Erwärmung keine Gefahr in sich schließt. Das Quecksilber läßt sich dann als Sulfid bestimmen.

[1]) Diss. Würzburg 1914.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Cyclohexen in der Wärme.

Darstellung des Cyclohexenylacetates.

Im theoretischen Teil ist bereits des Näheren beschrieben worden, wie die Einwirkung von Quecksilberacetat auf Cyclohexen in der Wärme zur Esterifizierung desselben führt. Folgende Arbeitsweise erscheint für den glatten Verlauf der Reaktion am günstigsten:

10 g Cyclohexen werden mit molekularen Mengen Quecksilberacetat (36,2 g) 2—3 Stunden im Schießofen auf 125° erhitzt. Hierbei scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Beim Öffnen des Rohres macht sich neben der Essigsäure ein stark fruchtartiger Geruch bemerkbar. Die dunkelbraune Flüssigkeitsmenge wird vorsichtig vom Quecksilber abgegossen und mit Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug, welcher infolge der bei obiger Reaktion in Freiheit gesetzten Essigsäure sauer reagiert, wird mit Soda neutralisiert, von der wäßrigen Lösung getrennt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die zurückbleibende Flüssigkeit der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Bei 80—82° gehen einige Tropfen unverändertes Cyclohexen über. Bei 180—182° destilliert die Hauptmenge als wasserhelle, fruchtartig riechende Flüssigkeit, im Fraktionierkolben zeigt sich eine geringe Verharzung.

Obige Versuchsanordnung erweist sich für den glatten Reaktionsverlauf besonders günstig. Denn sämtliche Abänderungen ergeben schlechte Ausbeuten. Beim Erhitzen der Körper ohne Schütteln während 7 Stunden auf 110—115° erfolgt die Esterbildung in nur geringem Maße. Bei der Destillation erhält man noch beträchtliche Mengen (3 g) unverändertes Cyclohexen. Erhöht man ohne Schütteln die Temperatur während 3 Stunden auf 135°, so gehen zwar bei der Destillation nur wenige Tropfen unverändertes Cyclohexen über, dafür macht sich aber eine starke Verharzung bemerkbar.

Rohausbeute: 9,2 g = 55 %.

Analyse:

0,1833 g Subst.: 0,4604 g CO_2, 0,1403 g H_2O.

Für $C_8H_{12}O_2$:
Ber.: 68,57 % C, 8,58 % H.
Gef.: 68,50 % C, 8,51 % H.

Analyse und Siedepunkt des vorliegenden Körpers stimmen mit dem des Cyclohexenylacetates überein, das von Mannich[1]) aus Cyclohexanon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hergestellt ist.

Überführung des Cyclohexenylacetates in Cyclohexanon.

Cyclohexenylacetat geht, wie von Baeyer[2]) gezeigt hat, beim Verseifen mit alkoholischem Kali in Cyclohexanon über, das in Form seines Phenylhydrazons einen gut kristallisierenden Körper liefert. Das aus Cyclohexen und Quecksilberacetat durch Oxydation gewonnene Cyclohexenylacetat wird der Verseifung unterworfen, um seine Übereinstimmung mit dem aus Cyclohexanon und Essigsäureanhydrid dargestellten Ester zu beweisen. Und zwar werden 2 g des analysenreinen Esters mit einer 10 %igen alkoholischen Lösung von 0,8 g Kali am Rückflußkühler 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand zur Lösung des bei der Verseifung gebildeten Kaliumacetates mit wenig Wasser versetzt und hierauf das entstandene Cyclohexanon mit Äther extrahiert. Als zweckmäßig empfiehlt es sich nach zweimaligem Ausziehen mit Äther, das noch nicht in den ätherischen Auszug übergegangene Cyclohexanon auszusalzen und dann in Äther zu lösen. Der Äther wird abdestilliert, bei 153—155° unter gewöhnlichem Druck geht reines Cyclohexanon über. Ausbeute: 1,2 g = 80 %.

Analyse:

0,1872 g Subst.: 0,5017 g CO_2, 0,1685 g H_2O.

Für $C_6H_{10}O$:
Ber.: 73,47 % C, 10,20 % H,
Gef.: 73,09 % C, 10,00 % H.

[1]) B. 41, 567.
[2]) A. 278, 155.

0,9 g Cyclohexanon werden nach der Vorschrift von Baeyer[1]) mit der molekularen Menge (1,1 g) frisch destillierten Phenylhydrazins versetzt. Die Lösung wird geschüttelt, hierbei bildet sich unter Selbsterwärmung das Phenylhydrazon, das aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln auskristallisiert. Fp. 75—77°.

Darstellung von Cyclohexenylacetat aus Cyclohexanon und Acetylchlorid.

Die Darstellung des Cyclohexenylacetates nach Mannich[2]) ist zeitraubend, da die Veresterung erst nach 50 stündigem Kochen am Rückflußkühler beendet ist. Bedeutend glatter und schneller verläuft die Reaktion, wenn man Cyclohexanon mit Acetylchlorid erhitzt, wie folgender Versuch zeigt.

20 g Cyclohexanon werden mit der molekularen Menge Acetylchlorid (16 g) allmählich versetzt und am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung, ungefähr 6 Stunden, erhitzt. Die Lösung wird mit Wasser aufgenommen, der Ester mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird nun mit Soda neutralisiert und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Äthers geht bei 180—185° das Cyclohexenylacetat über, das zur Analyse noch einmal destilliert wird. Ausbeute: 12,5 g = 45 %.

Analyse:

0,1721 g Subst.: 0,4329 g CO_2, 0,1332 g H_2O.

Für $C_8H_{12}O_2$:

Ber.: 68,57 % C, 8,58 % H.

Gef.: 68,60 % C, 8,59 % H.

[1]) A. 278, 105.

[2]) B. 41, 567.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Methylcyclohexen in der Wärme.

Darstellung des 1-Methyl-cyclohexen-(3)yl-(4)-acetates.

Die Darstellung des Methylcyclohexenylacetates, das nach Mannich[1]) aus Methylcyclohexanon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen wird, verläuft ebenso wie die des Cyclohexenylacetates.

10 g Methylcyclohexen werden mit 33,1 g Quecksilberacetat im Bombenrohr unter Schütteln 2—3 Stunden auf 125° erhitzt, wobei sich Quecksilber abscheidet. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wird mit Äther aufgenommen und mit Soda neutralisiert, der ätherische Auszug getrocknet und destilliert. Bei 80—85° destillieren wenige Tropfen Methylcyclohexens über, bei 190—195° erhält man den gesuchten Ester als wasserklare, fruchtartig riechende Flüssigkeit, die für die Analyse noch einmal destilliert wird und den Siedepunkt 191—192° ergibt. Die entstehende Verharzung ist nur gering. Rohausbeute: 9,8 g = 61 %.

Analyse:

0,1686 g Subst.: 0,4327 g CO_2, 0,1360 g H_2O.

Für $C_9H_{14}O_2$:

Ber.: 70,13 % C, 9,09 % H.

Gef.: 69,99 % C, 8,96 % H.

Der überaus glatte Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich ebenso wie bei den Methylcyclohexenylquecksilberverbindungen auf das Vorhandensein der Methylgruppe zurückzuführen.

Überführung des Methylcyclohexenylacetates in Methylcyclohexanon.

Die Verseifung des Methylcyclohexenylacetates verläuft genau so wie die des Cyclohexenylacetates.

2 g Methylcyclohexenylacetat werden mit einer 10 %igen alkoholischen Lösung von 0,8 g Kali am Rückflußkühler 2 Stunden

[1]) B. 41, 564.

erhitzt. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, das Methylcyclohexanon ausgesalzen und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht bei 169° reines Methylcyclohexanon über.

Analyse:

0,1513 g Subst.: 0,4157 g CO_2, 0,1429 g H_2O.

Für $C_7H_{12}O$:

Ber.: 75,00 % C, 10,60 % H.

Gef.: 74,93 % C, 10,49 % H.

Das Methylcyclohexanon wird nach Tiemann-Schmidt[1]) und Wallach[2]) in sein Semicarbazid übergeführt. 1,5 g Methylcyclohexanon, 0,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,5 g Kaliumacetat werden in Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Unter oftmaligem Schütteln der Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit das Semicarbazid ab, das aus Methylalkohol in Blättchen kristallisiert und den Schmelzpunkt 178 bis 180° besitzt.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Menthen in der Wärme.

Darstellung des 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(2)-yl-(3)-acetates.

Die Einwirkung von Quecksilberacetat auf Menthen in der Wärme vollzieht sich genau so wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Darstellung des Methylisopropylcyclohexenylacetates verläuft am besten folgendermaßen:

10 g Menthen und 22,6 g Quecksilberacetat werden im Bombenrohr unter Schütteln 2—3 Stunden auf 125° erhitzt. Hierbei scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird von dem Quecksilber abgegossen und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug, der infolge der gebildeten Essigsäure sauer reagiert, wird neutralisiert und über

[1]) B. 30, 23.

[2]) A. 289, 339.

entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Es empfiehlt sich, die Destillation im Vakuum vorzunehmen, da sich der entstandene Ester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers destillieren bei einem Vakuum von 10 mm bei 45—50° wenige Tropfen unverändertes Menthen über. Zwischen 95 und 100° erhält man die Hauptfraktion als schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit. Das erhaltene Acetat wird für die Analyse noch einmal destilliert und zeigt den Siedepunkt 97 bis 99°. Ausbeute 8,4 g = 63%.

Analyse:

0,1705 g Subst.: 0,4584 g CO_2, 0,1641 g H_2O.

Für $C_{12}H_{20}O_2$:

Ber.: 73,47% C, 10,20% H.

Gef.: 73,36% C, 10,69% H.

Es zeigt sich beim Menthen, wie auch später beim Pinen, daß das Erhitzen mit Quecksilberacetat im Bombenrohr unter Schütteln während 2—3 Stunden auf 125° für die Ausbeute überaus günstig ist, denn sämtliche Vorversuche ergaben schlechte Resultate. Wurde Menthen und Quecksilberacetat ohne Schütteln im Bombenrohr 7 Stunden auf 110—115° erhitzt, so zeigten sich noch beträchtliche Mengen unveränderten Kohlenwasserstoffes, wurde die Temperatur während 2—3 Stunden auf 135° erhöht, so war zwar Menthen fast vollkommen umgesetzt worden, ein großer Teil des Esters aber war verharzt.

Das aus Menthen dargestellte Methylisopropylcyclohexenylacetat ist der Analyse, dem Siedepunkt und dem Geruch nach identisch mit dem von Mannich[1]) durch 50-stündiges Erhitzen von Menthon mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid im Schießofen hergestellten Ester.

Überführung des Methylisopropylcyclohexenylacetates in Menthon.

3 g des analysenreinen Esters werden mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von 0,9 g Kali 2 Stunden am Rückflusskühler verseift, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Äther wiederholt extrahiert, wenn

[1]) B. 41, 570.

notwendig, aus der Lösung ausgesalzen. Nach Abdestillieren des Äthers geht bei 205—207° das Menthon als Hauptfraktion über. Ausbeute: 2,1 g = 91 %.

Analyse:

0,1346 g Subst.: 0,3824 g CO_2, 0,1453 g H_2O.

Für $C_{10}H_{16}O$:

Ber.: 77,82 % C, 11,78 % H.

Gef.: 77,48 % C, 11,99 % H.

Das Verseifungsprodukt ist dasselbe, das Mannich beim Verseifen seines aus Menthon dargestellten Esters erhält, ein Beweis für die Identität beider Ester.

Das Menthon wird in sein Semicarbazid übergeführt nach Flatau und Labbée.[1])

1,5 g Menthon, 0,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,5 g Kaliumacetat werden in der dreifachen Menge Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt. Unter wiederholtem Schütteln der Flüssigkeit fällt nach einiger Zeit das Semicarbazid in weißen Nadeln aus. Fp. 183°.

Analyse:

0,1870 g Subst.: 24,47 ccm N (20,2°, 757 mm).

Für $C_{11}H_{21}ON_3$:

Ber.: 19,90 % N.

Gef.: 19,46 % N.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Pinen in der Wärme.

Darstellung des Myrtenylacetates.

Das bicyclische Pinen läßt sich durch Quecksilberacetat ebenso leicht oxydieren wie das monocyclische Menthen. 10 g Pinen werden mit der molekularen Menge (26 g) Quecksilberacetat im Bombenrohr 2 Stunden unter Schütteln auf 125° erhitzt. Hierbei scheidet sich metallisches Quecksilber ab, die vorher helle Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Die Lösung wird von Quecksilber abgegossen und mit Äther extrahiert, die

[1]) Bull. de la Soc. Chem. 19, 788.

ätherische Lösung zur Entfernung der gebildeten Essigsäure mit Soda neutralisiert, von dem wäßrigen Auszug getrennt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum von 10 mm gehen nach Verdunsten des Äthers bei 70 bis 75° wenige Tropfen unverändertes Pinen über. Bei 105 bis 110° destilliert die Hauptmenge als hellgelbe Flüssigkeit, die für die Analyse nochmals destilliert wird. Siedepunkt 105—107°. Ausbeute 9,0 g = 67 %.

Analyse:

0,1691 g Subst.: 0,4577 g CO_2, 0,1447 g H_2O.

Für $C_{12}H_{18}O_2$:
Ber.: 74,37 % C, 9,54 % H.
Gef.: 73,81 % C, 9,50 % H.

Dieser Ester ist mit dem von F. W. Semmler und K. Bartels[1]) durch Kochen von Myrtenol mit Essigsäureanhydrid oder Erhitzen von Myrtenol mit Eisessig im Schießrohr auf 120° erhaltenen Myrtenylacetat identisch.

Überführung des Myrtenylacetates in Myrtenol.

2 g Myrtenylacetat werden mit einer 10 %igen alkoholischen Lösung von 0,6 g Kali 2 Stunden am Rückflußkühler verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und extrahiert das in Lösung befindliche Myrtenol mehrere Male mit Äther. Wenn erforderlich, muß es ausgesalzen werden. Nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert bei 10 mm Druck das Myrtenol als goldgelbe Flüssigkeit bei 102—105° über. Ausbeute: 1,2 g = 75 %.

Analyse:

0,1688 g Subst.: 0,4884 g CO_2, 0,1590 g H_2O;
0,1302 g Subst.: 0,3801 g CO_2, 0,1181 g H_2O.

Für $C_{10}H_{16}O$:
Ber.: 78,95 % C, 10,52 % H.
Gef.: 78,90 % C, 10,40 % H. (I.)
79,62 % C, 10,08 % H. (II.)

[1]) B. 40, 1274.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzol.

Die Methode der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Mercuriacetat ist beim Benzol nicht anwendbar. Man erhält beim Erhitzen von Benzol mit Quecksilberacetat nicht Phenylacetat, sondern eine quecksilberhaltige Verbindung, wahrscheinlich Quecksilberdiphenyl. 5 g Benzol werden mit molekularen Mengen (20,2 g) Quecksilberacetat im Bombenrohr 20 Stunden auf 200° erhitzt. Erst nach dieser langen Zeit und bei dieser hohen Temperatur scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Die Lösung, die noch schwach nach Benzol riecht, wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Soda neutralisiert und getrocknet. Bei der Destillation aus dem Wasserbade sublimiert nach dem Abdestillieren des Äthers ein weißer Körper in Nadeln; Schmelzpunkt 122—124°. Zersetzt man ihn im Bombenrohr bei 300° mit Salpetersäure, nimmt Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak, säuert mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erhält man eine Fällung von Quecksilbersulfid. Dem Schmelzpunkte und dem durch die Analyse gefundenen geringen Kohlenstoffgehalt (16,94 %) nach ist die Verbindung mit Quecksilberdiphenyl identisch, das von Dimroth[1]) durch Einwirkung alkalischer Zinnoxydullösung aus Phenylquecksilberacetat und von Otto und Dreher[2]) aus Brombenzol und Natriumamalgam erhalten worden ist.

[1]) B. 35, 2853.
[2]) A. 154, 93.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle

Herrn Professor Dr. R. Wolffenstein

für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Unterstützung während deren Anfertigung, sowie

Herrn Professor Dr. Vorländer

für die gütige Prüfung der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Werner Alexander-Katz, bin am 16. September 1891 als Sohn des Patentanwalts Dr. Bruno Alexander-Katz und seiner Gattin Lisbeth geb. Goldstücker zu Görlitz geboren, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem humanistischen Gymnasium zu Görlitz, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Hierauf studierte ich im Sommersemester 1909 in Freiburg i. Br. und im Wintersemester 1909/10 in München Rechtswissenschaften und Nationalökonomie, befaßte mich aber bereits mit Naturwissenschaften. Sommersemester 1910 ging ich in die chemische Abteilung der Technischen Hochschule zu München über und gehörte von Wintersemester 1910/11 bis Sommersemester 1914 der chemisch-hüttenmännischen Abteilung der Technischen Hochschule zu Charlottenburg an. Oktober 1912 bestand ich mein Vorexamen und Verbandsexamen. Von Weihnachten 1912 bis Mai 1914 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt. Ich reichte meine Dissertation in Halle a. S. ein und bestand am 2. August 1914 meine mündliche Doktorprüfung.

Ich hörte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten.

In Freiburg: Diehl, Eisele, Himstedt, Schmidt, Übinger.

In München: v. Amira, Bonn, Brentano, Burckhardt, v. Dyck, Ebert †, Giesenhagen, Grätz, v. Gruber, Krell, Lipp, Muthmann †, Oebbecke.

In Charlottenburg: Arnot, Dessoir, Dolezalek, F. Fischer, Herzfeld, Hirschwald, Hofer †, K. A. Hofmann, C. Liebermann †, Miethe, Schuberg, Ullmann, Wagner, Witt, Wolffenstein.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu großem Danke verpflichtet. Praktisch war ich in der Zeit 10 Monate tätig, und zwar in Glashütten, maschinenfabrikatorischen und chemischen Betrieben.